

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Laura ZANIBELLI, et al

SERIAL NO: 09/523,179

FILED: March 10, 2000

FOR: CATALYTIC COMPOSITION FOR THE DEGRADATION OF HYDROCARBON MIXTURES

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS

WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY

ITALY

APPLICATION NUMBER

MI99A 000504

MONTH/DAY/YEAR

MARCH 12, 1999

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and  
(B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

*FD Vastine*

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Frederick D. Vastine  
Registration No. 27,013



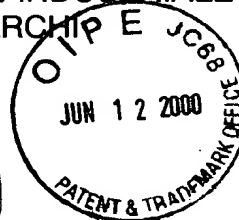
22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 10/98)



# MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

DIREZIONE GENERALE DELLA PRODUZIONE INDUSTRIALE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI



INV. IND.

**Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per .....**

**N.** MI99 A 000504

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito*

R ma, il .....

**10 APR. 2000**

IL DIRETTORE DELLA DIVISIONE

**ING. DI GIACCI**

*[Handwritten signature]*

## AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODELLO A



## A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione AGIP PETROLI S.p.A.  
Residenza ROMA - Via Laurentina, 449 codice 02929200588  
2) Denominazione ENITECNOLOGIE S.p.A.  
Residenza S.DONATO MILANESE - Via F. Maritano, 26 codice 07562850151

## B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome GENNARI MARCO e ALTRI cod. fiscale 07562850151  
denominazione studio di appartenenza ENITECNOLOGIE SpA - BREVETTI E LICENZE  
via F. MARITANO n. 26 città S.DONATO MILANESE cap 20097 (prov) MI

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario VEDI SOPRA

via \_\_\_\_\_ n. \_\_\_\_\_ città \_\_\_\_\_ cap \_\_\_\_\_ (prov) \_\_\_\_\_

## D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/scl) C01G gruppo/sottogruppo \_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_"COMPOSIZIONE CATALITICA PER L'UPGRADING DI MISCELE IDROCARBURICHE"

## ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☐

SE ISTANZA: DATA \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_ N° PROTOCOLLO \_\_\_\_\_

## E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) ZANIBELLI Laura 3) ARRIGONI Virginio  
2) FERRARI Marco 4) \_\_\_\_\_

## F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato  
S/R

1) NESSUNA \_\_\_\_\_  
2) \_\_\_\_\_

## SCIOGLIMENTO RISERVE

Data N° Protocollo

## G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICROORGANISMI, denominazione \_\_\_\_\_

## H. ANNOTAZIONI SPECIALI

## DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) 2 PROV n. pag. 32 riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) .....  
Doc. 2) 0 PROV n. tav. 00 disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) .....  
Doc. 3) 2 RIS ~~XXXXXXXXXX~~ riferimento procura generale .....  
Doc. 4) 1 RIS designazione inventore .....  
Doc. 5) 0 RIS documenti di priorità con traduzione in italiano .....  
Doc. 6) 0 RIS autorizzazione o atto di cessione .....  
Doc. 7) 0 nominativo completo del richiedente

## SCIOGLIMENTO RISERVE

Data N° Protocollo

\_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_  
\_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_  
\_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_  
\_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_  
confronta singole priorità  
\_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

8) attestati di versamento, totale lire 565.000.- (Cinquecentosessantacinquemila.-) obbligatorioCOMPILATO IL 11/03/1999 FIRMA DELL(I) RICHIEDENTE(I) IL MANDATARIO Dr. MARCO GENNARICONTINUA SI/NO NODEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO S.I.UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI MILANOcodice 15

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI99A 000504

Reg. A.

L'anno millenovecento

NOVANTANOVE

il giorno

DODICI

del mese di

MARZOIl(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n. 00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto soprariportato.

## I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

Giuliana Ovestrotimbro  
dell'UfficioUFFICIALE ROGANTE  
CORTONESI MAURIZIO

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

M. 99 A 000.504

REG. A

DATA DI DEPOSITO

1203/1999

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

[ ]/[ ]/[ ]

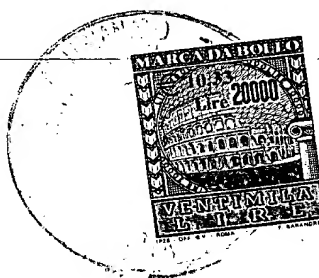
## D. TITOLO

"COMPOSIZIONE CATALITICA PER L'UPGRADING DI MISCELE IDROCARBURICHE"

## L. RIASSUNTO

La presente invenzione riguarda una composizione catalitica che comprende una zeolite beta, un metallo dell'VIII gruppo, un metallo del gruppo VI B ed eventualmente uno o più ossidi come supporto. Il sistema catalitico della presente invenzione è utile per l'hydrotreating di miscele idrocarburiche e più in particolare nell'upgrading di miscele idrocarburiche aventi intervalli di ebollizione compresi tra 35° e 250°C, contenenti impurità di zolfo, ossia nella idrodesolforazione con contemporanea isomerizzazione di scheletro e un ridotto grado di idrogenazione delle olefine contenute in dette miscele di idrocarburi, il tutto condotto in un unico stadio.

## M. DISEGNO



COMPOSIZIONE CATALITICA PER L'UPGRADING DI MISCELE IDROCARBURICHE

Agip Petroli S.p.A.- Via Laurentina 449 - Roma

Enitecnologie S.p.A.- Via Maritano 26 - S.Donato Mil.

\*\*\*\*\*

MI 99 A 000 504

Descrizione

12 MAR. 1999

La presente invenzione riguarda una composizione catalitica che comprende una zeolite beta, un metallo dell'VIII gruppo, un metallo del gruppo VI B ed eventualmente uno o più ossidi come supporto. Il sistema catalitico della presente invenzione è utile per l'hydrotreating di miscele idrocarburiche e più in particolare è utile nell'upgrading di miscele di idrocarburi che bollono nell'intervallo della nafta contenenti impurità di zolfo, ossia nella idrodesolforazione con contemporanea isomerizzazione di scheletro e un ridotto grado di idrogenazione delle olefine contenute in detti idrocarburi, il tutto condotto in un unico stadio. Questo sistema catalitico può essere utilizzato, in particolare, per l'upgrading di miscele di idrocarburi che bollono nell'intervallo della nafta derivanti da processi di cracking, preferibilmente di miscele di idrocarburi aventi punto di ebollizione nell'intervallo della nafta derivanti da cracking catalitico FCC (Fluid Catalitic Cracking).

Gli idrocarburi che bollono nell'intervallo della nafta derivanti da FCC (i.e. taglio benzina) vengono utilizzati come componente del blending delle benzine. A questo scopo, è necessario che abbiano un alto numero di ottano assieme ad un

basso contenuto di zolfo, per rispondere ai limiti di legge che diventano sempre più severi, allo scopo di ridurre l'emissione di contaminanti. Lo zolfo presente nelle miscele di benzine infatti ha origine soprattutto (>90%) dal taglio benzina derivante da FCC.

Questo taglio è anche ricco in olefine, che hanno un alto numero di ottano. I processi di idrogenazione utilizzati per la desolforazione idrogenano anche le olefine presenti, con conseguente considerevole riduzione del numero di ottano (RON e MON). Si è quindi avvertita la necessità di trovare un sistema catalitico che faccia diminuire il contenuto in zolfo nelle miscele di idrocarburi che bollono nell'intervallo della nafta e, nello stesso tempo, minimizzi la perdita ottanica (RON e MON), il che si può ottenere ad esempio per isomerizzazione di scheletro delle olefine presenti e/o inibendo l'idrogenazione del doppio legame olefinico.

L'uso di zeoliti con media dimensione dei pori come catalizzatori di isomerizzazione e il conseguente recupero di ottano delle cariche già sottoposte a desolforazione sono già noti (US 5298150, US 5320742, US 5326462, US 5318690, US 5360532, US5500108, US 5510016, US 5554274, US 599439). In questi processi noti, al fine di ottenere l'idrodesolforazione con una perdita di ottano ridotta, è necessario operare in due stadi, utilizzando nel primo stadio catalizzatori atti alla desolforazione e nel secondo stadio catalizzatori per recuperare il numero di ottano.

US 5.378.352 descrive un processo in un solo stadio per desolforare frazioni idrocarburiche, con punti di ebollizione nell'intervallo delle benzine, facendo uso di un catalizzatore che comprende un metallo dell'VIII gruppo, un metallo del VI gruppo, una zeolite scelta tra ZSM-5, ZSM-11, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, ZSM-50, MCM-22 e mordenite, e un ossido metallico come legante, con temperatura di processo preferibilmente superiore a 340°C.

Dei materiali catalitici contenenti metalli dell'VIII gruppo e del gruppo VI B, un supporto refrattario e una zeolite scelta tra ZSM-35, ZSM-5, mordenite e faujasite, vengono descritti in EP 442159, EP 437877, EP 434123 per la isomerizzazione e per il disproporzionamento delle olefine; in US 4343692 per l'hydrodewaxing; in US 4519900 per idrodeazotazione, in EP 072220 per un processo in due step comprendente il dewaxing e l'idrodesolforazione; in US 4959140 per un processo di hydrocracking in due stadi.

Noi abbiamo sorprendentemente trovato un nuovo sistema catalitico utile per l'hydrotreating di miscele idrocarburiche, e, più in particolare, abbiamo trovato un sistema catalitico per mezzo del quale è possibile desolforare, con alti valori di conversione, miscele di idrocarburi che bollono nell'intervallo della nafta contenenti zolfo e olefine e contemporaneamente ottenere l'isomerizzazione di scheletro delle olefine presenti con un basso grado di idrogenazione del doppio legame olefinico.

Questo nuovo sistema catalitico è attivo anche a temperature e pressioni più basse di quelle usate di preferenza nell'arte nota per la desolforazione.

Sia l'isomerizzazione di scheletro che la ridotta idrogenazione olefinica concorrono ad ottenere miscele di idrocarburi che bollono nell'intervallo della nafta con perdite di RON (research octane number) e MON (motor octane number) molto basse.

Le composizioni catalitiche della presente invenzione possono essere utilizzate non solo per la desolforazione dei tagli idrocarburici che bollono nell'intervallo della "nafta pesante" (130°-250°C), ovvero tagli poveri in olefine, ma anche nei casi di alimentazioni di "full range nafta", che bollono nell'intervallo 35°-250°C, ovvero in casi di tagli ricchi in olefine. Infatti il sistema catalitico della presente invenzione presenta elevata selettività per la desolforazione rispetto all'idrogenazione, il che rappresenta un ulteriore vantaggio in termini di recupero ottanico nella benzina finale.

Un primo oggetto della presente invenzione riguarda, quindi, una composizione catalitica che comprende una zeolite beta, un metallo del gruppo VIII, un metallo del gruppo VI B, ed eventualmente uno o più ossidi come supporto.

La zeolite beta è un materiale cristallino poroso descritto in US 3,308,069, avente una composizione molare degli ossidi corrispondente alla formula seguente:





M

dove  $x$  è minore di 1, preferibilmente minore che 0.75,  $y$  varia nell'intervallo da 5 a 100,  $w$  varia nell'intervallo da 0 a 4,  $M$  è un metallo scelto tra i metalli dei gruppi IA, IIA, IIIA, o è un metallo di transizione,  $n$  è la valenza di  $M$  e  $Q$  è ione idrogeno, ione ammonio, un catione organico o una miscela di questi. Preferibilmente  $y$  è maggiore di 5 e minore di 50.

Secondo un aspetto particolarmente preferito della presente invenzione la zeolite beta è in forma acida cioè nella forma in cui i siti cationici della zeolite sono prevalentemente occupati da ioni idrogeno. E' specialmente preferito che almeno l'80 % dei siti cationici sia occupato da ioni idrogeno.

Secondo un aspetto della presente invenzione quando la composizione catalitica comprende la zeolite beta e i metalli del gruppo VIII e del gruppo VI B, detta zeolite è presente preferibilmente in quantità compresa tra 70 e 90 %; quando la composizione catalitica comprende anche uno o più ossidi come supporto detta zeolite è presente preferibilmente in quantità compresa tra 5 e 30 % in peso rispetto al peso totale del catalizzatore.

I catalizzatori utilizzati nella presente invenzione contengono, preferibilmente, Cobalto o Nichel come metallo del gruppo VIII, mentre il metallo del gruppo VI B viene di preferenza scelto fra il molibdeno o il tungsteno. Secondo un aspetto particolarmente preferito, vengono usati Co e Mo. Preferibilmente la percentuale in peso del metallo del gruppo VIII varia da 1 a 10% rispetto al

MGP

peso totale del catalizzatore, ancor più preferibilmente da 2 a 6%; la percentuale in peso del metallo del gruppo VI B varia preferibilmente da 4 a 20% rispetto al peso totale del catalizzatore, ancor più preferibilmente da 7 a 13%. Le percentuali in peso del metallo del gruppo VI B e del metallo del gruppo VIII si riferiscono al contenuto di metalli espresso come elemento metallico del gruppo VI B ed elemento metallico del gruppo VIII; nel catalizzatore finale i metalli del gruppo VI B e VIII sono in forma di ossidi. Secondo un aspetto particolarmente preferito il rapporto molare fra il metallo del Gruppo VIII e il metallo del gruppo VI B è inferiore o uguale a 2, preferibilmente inferiore o uguale a 1.

L'ossido usato come supporto è preferibilmente l'ossido di un elemento Z scelto tra silicio, alluminio, titanio, zirconio e miscele degli stessi. Il supporto della composizione catalitica può essere formato da uno o più ossidi e di preferenza l'ossido utilizzato è allumina o allumina in miscela con un ossido scelto tra silice e zirconia.

Le composizioni catalitiche della presente invenzione possono essere preparate con metodi tradizionali, per esempio mediante impregnazione della zeolite beta con una soluzione contenente un sale di un metallo del gruppo VI B e un sale di un metallo del gruppo VIII, essiccazione e calcinazione. L'impregnazione può anche essere realizzata utilizzando una soluzione contenente un sale di un metallo del gruppo VI B e una soluzione contenente un

sale di un metallo del gruppo VIII.

Quando il catalizzatore contiene uno o più ossidi come supporto può essere preparato mescolando la zeolite con l'ossido, proseguendo con l'estrusione, la calcinazione, un eventuale processo di scambio che riduce il contenuto di sodio, essiccazione, impregnazione con una soluzione contenente un sale di un metallo del gruppo VI B, essiccazione, calcinazione e impregnazione con una soluzione di un sale di un metallo del gruppo VIII, essiccazione e calcinazione.

Secondo un aspetto particolarmente preferito della presente invenzione le composizioni catalitiche che contengono uno o più ossidi come supporto si preparano mediante tecnica sol-gel come segue:

- a) si prepara una dispersione alcolica contenente un sale solubile del metallo del gruppo VIII, la zeolite beta e uno o più composti organici in grado di generare l'ossido o gli ossidi di supporto;
- b) si prepara una soluzione acquosa contenente un sale solubile del metallo del gruppo VI B e, eventualmente, tetraalchilammonio idrossido di formula  $R_4NOH$ ;
- c) la dispersione alcolica e quella acquosa vengono mescolate e si ottiene un gel;
- d) invecchiamento del gel ad una temperatura compresa fra 10 e 40°C;
- e) essiccazione del gel;

f) calcinazione del gel.

Le composizioni catalitiche così ottenute possiedono elevata area superficiale ( $> 200 \text{ m}^2/\text{g}$ ) ed elevato volume dei pori ( $> 0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) con distribuzione nel campo della mesoporosità.

Nello stadio a) di questa preparazione il sale del metallo del gruppo VIII è, per esempio, un nitrato, un idrossido, un acetato, un ossalato, e preferibilmente è un nitrato.

Il composto organico in grado di generare l'ossido o gli ossidi di supporto, mediante idrolisi e successive gelificazioni e calcinazione, è preferibilmente il corrispondente o i corrispondenti alcossidi, in cui i sostituenti alcossidici sono di formula  $(\text{R}'\text{O})-$  dove  $\text{R}'$  è un alchile contenente da 2 a 6 atomi di carbonio. Preferibilmente sarà l'alcossido di un elemento Z scelto tra silicio, alluminio, titanio, zirconio e loro miscele; in particolare, quando Z è alluminio, è un trialcossido di formula  $(\text{R}'\text{O})_3\text{Al}$ , dove  $\text{R}'$  è preferibilmente un isopropile o un sec-butile; quando Z è silicio, è un tetraalcossido di formula  $(\text{R}'\text{O})_4\text{Si}$  dove  $\text{R}'$  è preferibilmente etile e, quando Z è Zr, è un alcossido di formula  $(\text{R}'\text{O})_4\text{Zr}$  dove  $\text{R}'$  è preferibilmente isopropile.

Nello stadio b) il sale solubile del metallo del gruppo VI B può essere un acetato, un ossalato o sali di ammonio, e preferibilmente è un sale di ammonio. Il tetraalchilammonio idrossido è di formula  $\text{R}_4\text{NOH}$  dove R è un gruppo alchilico contenente da 2 a 7 atomi di carbonio. Secondo un aspetto

M

preferito la soluzione allo stadio b) contiene anche formammide (Drying Control Chemical Agent) che favorisce la stabilizzazione della struttura porosa durante la fase di essiccazione.

Le quantità dei reagenti sono selezionate in funzione della composizione del catalizzatore finale.

Nello stadio c), secondo la sequenza preferita, la soluzione dallo stadio b) viene aggiunta alla sospensione dello stadio a). Nello stadio d) il gel ottenuto viene mantenuto ad una temperatura compresa fra 10 e 40°C, per un tempo di 15-25 ore.

Lo stadio e) viene condotto ad una temperatura compresa fra 80 e 120°C.

Lo stadio f) è condotto ad una temperatura compresa tra 400 e 600°C.

Secondo un altro aspetto della presente invenzione il sistema catalitico contenente uno o più ossidi come supporto può essere preparato come segue:

- a) si prepara una dispersione alcolica contenente la zeolite beta e uno o più composti organici in grado di generare l'ossido o gli ossidi di supporto;
- b) si prepara una soluzione acquosa contenente tetraalchilammonio idrossido di formula  $R_4NOH$ ;
- c) la dispersione alcolica e la soluzione acquosa vengono mescolate e si ottiene un gel;
- d) invecchiamento del gel ad una temperatura compresa fra 10 e 40°C;

10/11  
e) essiccazione del gel;

f) calcinazione del gel.

g) impregnazione del prodotto calcinato con una soluzione contenente un sale di un metallo del gruppo VI B, essiccazione, calcinazione e impregnazione con una soluzione di un sale di un metallo del gruppo VIII, essiccazione e calcinazione.

Le quantità dei reagenti sono selezionate in funzione della composizione del catalizzatore finale. I reagenti utilizzati sono gli stessi della sintesi sol-gel.

Secondo un altro aspetto della presente invenzione le composizioni catalitiche contenenti l'ossido o gli ossidi di supporto possono essere preparati nel modo seguente:

a) si prepara una dispersione alcolica contenente un sale solubile del metallo del gruppo VIII, uno o più composti organici in grado di generare l'ossido o gli ossidi di supporto;

b) si prepara una soluzione acquosa contenente un sale solubile del metallo del gruppo VI B e, eventualmente, tetraalchilammonio idrossido di formula  $R_4NOH$ ;

c) la dispersione alcolica e quella acquosa vengono mescolate e si ottiene un gel;

d) invecchiamento del gel ad una temperatura compresa fra 10 e 40°C;

e) essiccazione del gel;

f) miscelazione meccanica del prodotto essiccato con la zeolite beta;

g) calcinazione.

I reagenti utilizzati sono gli stessi della sintesi sol-gel.

Le quantità dei reagenti sono selezionate in funzione della composizione del catalizzatore finale.

Secondo un altro aspetto della presente invenzione le composizioni catalitiche contenenti uno o più ossidi come supporto possono essere preparate come segue:

- a) impregnazione del supporto, costituito da uno o più ossidi, con un sale di un metallo del gruppo VI B e con un sale di un metallo del gruppo VIII,
- b) essiccazione e calcinazione del materiale ottenuto nello stadio a),
- c) miscelazione dell'ossido impregnato ottenuto nello stadio b) con la zeolite beta.

Le quantità dei reagenti vengono scelte in relazione alla composizione del catalizzatore finale.

Le impregnazioni dello stadio a) vengono condotte con qualsiasi metodo tradizionale, i sali dei metalli del gruppo VI B e VIII sono in soluzione acquosa. Nel caso in cui si utilizzino soluzioni acquose separate per il metallo del gruppo VI B e per il metallo del gruppo VIII, fra le due impregnazioni si può inserire uno stadio di essiccazione e di calcinazione. Prima dello stadio c) l'ossido impregnato può essere macinato e setacciato in particelle di  $<0,2$  mm e quindi, nello stadio c), miscelato con la zeolite per miscelazione fisica o disperdendo le

particelle in un solvente organico tipo cicloesano o cicloesanolo. Il solvente viene vaporizzato e le particelle di catalizzatore essiccate e calcinate. La miscelazione dello stadio c) può essere condotta anche miscelando e omogeneizzando una miscela solida comprendente l'ossido impregnato (con dimensioni delle particelle  $<0,2$  mm), la zeolite, un legante e, eventualmente, polimeri organici combustibili.

La miscela così ottenuta può essere impastata con una soluzione acida peptizzante, estrusa, essiccata e calcinata con qualsiasi metodo tradizionale. In alternativa, la pasta può essere pelletizzata, essiccata e calcinata con qualsiasi metodo tradizionale.

I catalizzatori usati nel processo della presente invenzione possono essere utilizzati tal quali o, preferibilmente, estrusi, secondo le tecniche note, per esempio usando un agente peptizzante, quale una soluzione di acido acetico, ed eventualmente un legante tipo la pseudobohemite, aggiunti al catalizzatore per formare una pasta che possa essere estrusa. In particolare, quando i catalizzatori vengono preparati per sol-gel, non si ha la necessità dell'aggiunta del legante durante il processo di estrusione.

I materiali della presente invenzione sono utili come catalizzatori per hydrotreating di miscele idrocarburiche e più in particolare sono utili per l'upgrading di miscele di idrocarburi che bollono nell'intervallo della nafta.



E' quindi un ulteriore oggetto della presente invenzione un processo di hydrotreating di miscele di idrocarburi caratterizzato dall'utilizzo di una composizione catalitica che comprende una zeolite beta, un metallo del gruppo VIII, un metallo del gruppo VI B, ed eventualmente uno o più ossidi come supporto.

In accordo con ciò è un aspetto particolarmente preferito della presente invenzione un processo di idrodesolforazione di miscele di idrocarburi aventi intervalli di ebollizione compresi tra 35° e 250°C, contenenti olefine ed almeno 150 ppm di zolfo, con contemporanea isomerizzazione di scheletro di dette olefine, che comprende porre a contatto dette miscele, in presenza di idrogeno, con una composizione catalitica che comprende una zeolite beta, un metallo del gruppo VIII, un metallo del gruppo VI, ed eventualmente uno o più ossidi come supporto.

Quando si utilizza la composizione catalitica che contiene la zeolite beta, un metallo del gruppo VI B e un metallo del gruppo VIII il processo della presente invenzione viene condotto ad una temperatura compresa fra 220 e 360°C, preferibilmente tra 300 e 350°C, ad una pressione compresa fra 5 e 20 kg/cm<sup>2</sup>, ad un WHSV compreso fra 1 e 10 ore<sup>-1</sup>. La quantità di idrogeno è compresa fra 100 e 500 volte la quantità degli idrocarburi presenti (Nl/l). Quando la composizione catalitica contiene anche uno o più ossidi come supporto il processo di idrodesolforazione e contemporanea isomerizzazione di scheletro delle olefine presenti viene

M/V

condotto ad una temperatura compresa fra 220 e 320°C, preferibilmente tra 250 e 300°C, ad una pressione compresa fra 5 e 20 kg/cm<sup>2</sup>, ad un WHSV compreso fra 1 e 10 ore<sup>-1</sup>. La quantità di idrogeno è compresa fra 100 e 500 volte la quantità degli idrocarburi presenti (Nl/l).

La miscela di idrocarburi che può essere desolforata secondo la presente invenzione contiene più di 150 ppm di zolfo. Per esempio delle miscele idrocarburiche con un contenuto di zolfo superiore a 600 ppm, o persino superiore a 10000 ppm possono essere sottoposte a idrodesolforazione.

Di preferenza sono sottoposte a idrodesolforazione miscele di idrocarburi che bollono nell'intervallo da C<sub>5</sub> a 220°C, dove con C<sub>5</sub> si intende la temperatura di ebollizione di una miscela di idrocarburi a cinque atomi di carbonio.

I catalizzatori della presente invenzione vengono attivati, prima dell'uso, mediante sulfidazione secondo i metodi noti. Secondo un particolare aspetto della presente invenzione è possibile realizzare il processo di desolforazione e isomerizzazione in un reattore in cui la composizione catalitica sia ripartita in due letti, il primo contenente la zeolite beta, il secondo la restante componente catalitica contenente un metallo del gruppo VI B, un metallo del gruppo VIII ed uno o più ossidi come supporto.

#### Esempio 1 - Preparazione catalizzatore A

---

M

Si sciolgono g.1,17 di  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (CoN) in g.53,32 di BuOH a temperatura ambiente. Si aggiungono g. 0,79 di zeolite beta ( in forma acida, con un rapporto  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 26.3$ , preparata in accordo con US 3,308,069 ) che si sospendono nella soluzione alcolica, scaldando a  $60^\circ\text{C}$ , per 10 minuti. A questa sospensione si aggiungono g. 30,33 di  $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$  (alluminio sec-butossido) e si scalda a  $60^\circ\text{C}$ , per 20 minuti, ottenendo la sospensione A1.

Si sciolgono g. 1,66 di  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ammonio eptamolibdato EMA) in g. 19,60 di  $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NOH}$  (tetrapropil ammonio-idrossido, TPAOH, soluzione al 19,2%), a temperatura ambiente, ottenendo la soluzione A2 (pH=10).

Si versa la soluzione A2) nella sospensione A1), lentamente, a caldo, sotto agitazione, ottenendo un fluido altamente viscoso che si mantiene a  $80^\circ\text{C}$ , per 1 ora; segue aging a temperatura ambiente per 21 ore, essiccamento in stufa da vuoto a  $100^\circ\text{C}$ , per 6 ore, e calcinazione in muffola con il seguente programma di temperatura: riscaldamento a  $200^\circ\text{C}$  ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ); sosta a  $200^\circ\text{C}$  per 2 ore; riscaldamento a  $550^\circ\text{C}$  ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ); sosta a  $550^\circ\text{C}$  per 3 ore; raffreddamento spontaneo a temperatura ambiente. Le caratteristiche del materiale sono riportate in Tabella 1, dove  $A_{\text{sup}}$  è l'area superficiale e  $V_{\text{pori}}$  è il volume dei pori.

#### Esempio 2 - Preparazione catalizzatore B

Si sciolgono g.1,37 di CoN in g.36,28 di BuOH a temperatura ambiente. Si aggiungono g. 2,05 di zeolite beta dell'esempio 1, che si sospendono nella soluzione alcolica, scaldando a  $50^\circ\text{C}$ , per

10 minuti. A questa sospensione si aggiungono g. 32,26 di  $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$  (alluminio sec-butoossido) e si scalda a  $60^\circ\text{C}$ , per 20 minuti, ottenendo la sospensione B1.

Si sciolgono g. 1,61 di EMA in g. 18,60 di TPAOH (soluzione al 19,2%), a temperatura ambiente, ottenendo la soluzione B2 ( $\text{pH}=10$ ).

Si versa la soluzione B2) nella sospensione B1), lentamente, a caldo, sotto agitazione, ottenendo un fluido altamente viscoso che si mantiene a  $80^\circ\text{C}$ , per 1 ora; segue aging a temperatura ambiente per 19 ore, essiccamento in stufa da vuoto a  $100^\circ\text{C}$ , per 6 ore, e calcinazione in muffola con il programma di temperatura indicato nell'esempio 1. Le caratteristiche del materiale sono riportate in Tabella 1.

### Esempio 3 - Preparazione catalizzatore C (comparativo)

Un catalizzatore comparativo viene preparato come descritto in EP 748652. Si sciolgono g. 1,04 di CoN in g. 47,16 di BuOH a freddo. Si aggiungono g. 1,03 di  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (Tetraetil ortosilicato) e g. 26,53 di  $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$  (alluminio sec-butoossido), scaldando a  $60^\circ\text{C}$ , per 10 minuti, ottenendo la sospensione C1.

Si sciolgono g. 1,47 di EMA in g. 17,56 di TPAOH (soluzione al 19,2%), a temperatura ambiente, ottenendo la soluzione C2 ( $\text{pH}=11$ ).

Si versa la soluzione C2) nella sospensione C1), lentamente, a caldo, sotto agitazione, ottenendo un fluido altamente viscoso che si mantiene a  $60^\circ\text{C}$ , per 1 ora; segue aging a temperatura



11/2

ambiente per 21 ore, essiccamento in stufa da vuoto a 100°C, per 6 ore, e calcinazione in muffola nelle stesse condizioni dell'esempio 1. Le caratteristiche del materiale sono riportate in Tabella 1.

#### Esempio 4 - Preparazione catalizzatore D ( comparativo )

Un catalizzatore comparativo viene preparato come descritto in EP 748652. Si sciolgono g.3,30 di CoN in g. 47,48 di BuOH, mantenendo a 60° C per 15 minuti. Si aggiungono g. 1,00 di  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (Tetraetil ortosilicato) e g. 25,10 di  $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$  (alluminio sec-butossido), scaldando a 60°C, per 15 minuti, ottenendo la sospensione D1.

Si sciolgono g. 3,20 di EMA in g. 33,00 di TPAOH (soluzione al 19,2%), a temperatura ambiente, ottenendo la soluzione D2 (pH=11).

Si versa la soluzione D2) nella sospensione D1), lentamente, a caldo, sotto agitazione, ottenendo un fluido altamente viscoso che si mantiene a 60°C, per 1 ora; segue aging a temperatura ambiente per 16 ore, essiccamento in stufa da vuoto a 100°C, per 6 ore, e calcinazione in muffola nelle stesse condizioni dell'esempio 1. Le caratteristiche del materiale sono riportate in Tabella 1.

#### Esempio 5 - Preparazione catalizzatore E ( comparativo )

Si sciolgono g.1,18 di CoN in g.36,17 di BuOH a temperatura ambiente Si aggiungono g. 0,63 di zeolite ZSM-5 commerciale (PQ 3070E), che si sospendono nella soluzione alcolica, scaldando a

50°C, per 10 minuti. A questa sospensione si aggiungono g. 30,11 di  $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$  (alluminio sec-butoossido) e si scalda a 60°C, per 20 minuti, ottenendo la sospensione E1.

Si sciolgono g. 1,67 di EMA in g. 19,41 di TPAOH (soluzione al 19,2%), a temperatura ambiente, ottenendo la soluzione E2 (pH=10).

Si versa la soluzione E2) nella sospensione E1), lentamente, a caldo, sotto agitazione, ottenendo un fluido altamente viscoso che si mantiene a 80°C, per 1 ora; segue aging a temperatura ambiente per 22 ore, essiccamento in stufa da vuoto a 100°C, per 6 ore, e calcinazione in muffola con il programma di temperatura indicato nell'esempio 1. Le caratteristiche del materiale sono riportate in Tabella 1.

#### Esempio 6 - Catalizzatore F ( comparativo )

Si utilizza un catalizzatore commerciale di riferimento costituito da un sistema a base di allumina, cobalto e molibdeno. Le caratteristiche di questo catalizzatore sono riportate in Tabella 1.

TABELLA 1

Catalizz.	Zeolite (peso%)	Co (peso%)	Mo (peso%)	Co/Mo (mol)	Asup (m <sup>2</sup> /g)	Vpori (cm <sup>3</sup> /g)
A	9,0 beta	2,2	8,1	0,44	380	1,10
B	19,6 beta	2,5	8,2	0,49	465	1,24
C	--	2,3	8,9	0,42	360	0,74
D	--	6,8	18,1	0,61	430	0,72
E	7,4 ZSM-5	2,8	10,5	0,45	410	1,05
F	--	3,2	12,0	0,43	245	0,51

## TESTS CATALITICI SU CARICA MODELLO

Si riportano i risultati catalitici ottenuti trattando una alimentazione, definita come carica modello, rappresentativa della composizione di una benzina FCC in termini di contenuto di S e taglio olefinico. Detta carica modello è così composta:

- 30 % in peso di 1-pentene;
- 0,25 % in peso di tiofene (1000 ppm S);
- il complemento a 100 è n-esano.

I catalizzatori vengono tutti attivati seguendo la medesima procedura, in corrente di  $H_2S / H_2$ .

L'attività catalitica viene valutata mediante i seguenti parametri :

a) conversione di idrodesolforazione ( HDS % ), calcolata nel modo seguente:

$$HDS \% = 100 \times (\text{ppm } S_{in} - \text{ppm } S_{out}) / \text{ppm } S_{in}$$

b) proprietà isomerizzante ISO % calcolata nel modo seguente:

$$ISO \% = 100 \times (i\text{-pentani} + i\text{-penteni}) / \Sigma C_5$$

c) proprietà idrogenante HYD % calcolata nel modo seguente:

$$HYD \% = 100 \times (n\text{-pentano}_{out} / 1\text{-pentene}_{in})$$

### Esempio 6 - Attività catalitica catalizzatore A

2 g di catalizzatore A, diluiti con corindone, vengono caricati in reattore (40-70 mesh) ed attivati in presenza di  $H_2S/H_2$  (10% vol) fino a 400°C, per 3 ore. Quindi, il sistema viene portato in pressione di  $H_2$  fino a 10 bar, a 250°C e viene inviata l'alimentazione modello, con un rapporto  $H_2$ / carica idrocarburica

pari a 300 Nl/l. Le condizioni operative ed i risultati catalitici sono riportati in Tab.2.

**Esempio 7 - Attività catalitica catalizzatore C**

2 g di catalizzatore C vengono trattati come in esempio 6 per quanto riguarda la procedura di attivazione e, quindi, testati sulla carica modello nelle condizioni operative descritte in Tab.2, nella quale si riportano anche i risultati catalitici.

**Esempio 8 - Attività catalitica catalizzatore D**

2 g di catalizzatore D vengono trattati come in esempio 6) per quanto riguarda la procedura di attivazione e, quindi, testati sulla carica modello nelle condizioni operative descritte in Tab.2, nella quale si riportano anche i risultati catalitici.

**Esempio 9 - Attività catalitica catalizzatore E**

2 g di catalizzatore E vengono trattati come in esempio 6) per quanto riguarda la procedura di attivazione e, quindi, testati sulla carica modello nelle condizioni operative descritte in Tab.2, nella quale si riportano anche i risultati catalitici.

**Esempio 10 - Attività catalitica catalizzatore F**

2 g di catalizzatore F vengono trattati come in esempio 6) per quanto riguarda la procedura di attivazione e, quindi, testati sulla carica modello nelle condizioni operative descritte in Tab.2, nella quale si riportano anche i risultati catalitici.

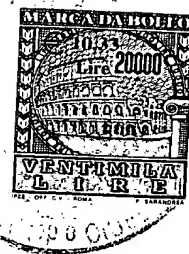
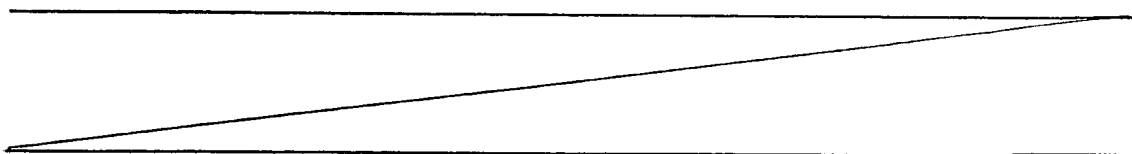




Tabella 2

Catalizzatore	T (°C)	WHSV (ore <sup>-1</sup> )	HDS (%)	ISO (%)	HDS/ HYD	HYD/ ISO
A	256	4,3	84,1	15,5	2,1	2,6
A	295	10,0	96,9	14,7	1,7	3,9
C	254	6,6	91,0	2,5	1,2	29,9
C	282	6,6	92,7	2,5	0,9	40,4
D	273	3,9	88,0	0,7	1,0	120,95
D	290	3,9	95,0	0,7	1,05	127,9
E	254	3,3	40,3	13,3	0,7	4,5
F	250	4,0	89,7	2,5	2,4	15,0

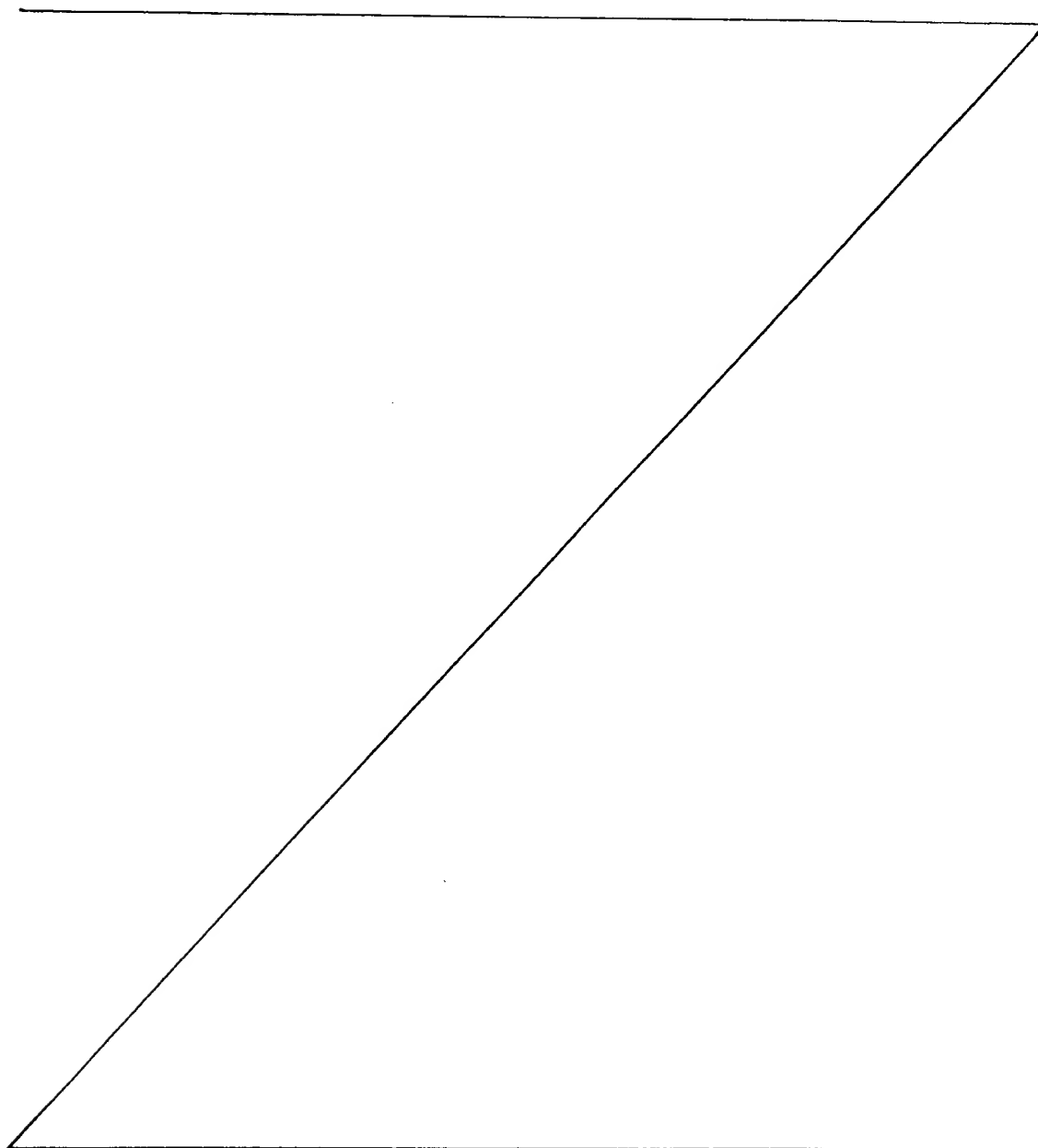
Il catalizzatore della presente invenzione (A) incrementa l'attività isomerizzante di circa un'ordine di grandezza, rispetto a quelli senza zeolite, indipendentemente dal fatto che il contenuto di metalli sia uguale, come nel catalizzatore C, o doppio, come nel catalizzatore D. Ciò si verifica anche rispetto al catalizzatore commerciale F.

La presenza della zeolite beta aumenta la conversione di HDS rispetto alla proprietà idrogenante HYD, come è mostrato dal superiore valore del rapporto HDS/HYD ed inoltre diminuisce l'idrogenazione rispetto all'isomerizzazione (valore inferiore del rapporto HYD/ISO), sia rispetto alle composizioni senza zeolite (C e D), sia rispetto al catalizzatore con zeolite ZSM-5 (E).

Inoltre il catalizzatore della presente invenzione raggiunge HDS elevato anche a temperatura blanda (T=256°C) ed in particolare doppia rispetto al catalizzatore E, contenente ZSM-5.

Gli elevati valori per il rapporto HDS/HYD e bassi per il rapporto HYD/ISO (cioè elevata desolforazione a ridotta attività

idrogenante e elevata isomerizzazione di scheletro ) indicano come i catalizzatori della presente invenzione siano in grado di recuperare la perdita ottanica di miscele idrocarburiche che vengano sottoposte ad idrodesolforazione, aventi intervalli di ebollizione compresi tra 35° e 250°C, contenenti olefine e almeno 150 ppm di zolfo.



### Rivendicazioni

- 1) Composizione catalitica comprendente una zeolite beta, un metallo del gruppo VIII, un metallo del gruppo VI B ed eventualmente uno o più ossidi come supporto.
- 2) Composizione catalitica in accordo con la rivendicazione 1 in cui la zeolite beta è nella forma in cui i siti cationici della zeolite sono prevalentemente occupati da ioni idrogeno.
- 3) Composizione catalitica in accordo con la rivendicazione 2 in cui almeno l'80 % dei siti cationici sia occupato da ioni idrogeno.
- 4) Composizione catalitica in accordo con la rivendicazione 1 contenente zeolite beta, un metallo del gruppo VI B e un metallo del gruppo VIII, in cui detta zeolite è presente in quantità compresa tra 70 e 90 % in peso.
- 5) Composizione catalitica in accordo con la rivendicazione 1 contenente zeolite beta, un metallo del gruppo VI B, un metallo del gruppo VIII e uno o più ossidi metallici, in cui detta zeolite è presente in quantità compresa tra 5 e 30 % in peso rispetto al peso totale del catalizzatore.
- 6) Composizione catalitica in accordo con la rivendicazione 1 in cui il metallo del gruppo VIII è scelto tra Cobalto e Nichel.
- 7) Composizione catalitica in accordo con la rivendicazione 1 in cui il metallo del gruppo VI B è scelto tra molibdeno e tungsteno.
- 8) Composizione catalitica in accordo con le rivendicazioni 6 e 7

dove il metallo del gruppo VI B è Mo e il metallo del gruppo VIII è Co.

9) Composizione catalitica in accordo con la rivendicazione 1 in cui la percentuale in peso del metallo del gruppo VIII varia da 1 a 10% rispetto al peso totale del catalizzatore.

10) Composizione catalitica in accordo con la rivendicazione 9 in cui la percentuale in peso del metallo del gruppo VIII varia da 2 a 6 % rispetto al peso totale del catalizzatore.

11) Composizione catalitica in accordo con la rivendicazione 1 in cui la percentuale in peso del metallo del gruppo VI B varia da 4 a 20% rispetto al peso totale del catalizzatore.

12) Composizione catalitica in accordo con la rivendicazione 11 in cui la percentuale in peso del metallo del gruppo VI B varia da 7 a 13%.

13) Composizione catalitica in accordo con la rivendicazione 1 in cui il rapporto molare fra il metallo del Gruppo VIII e il metallo del gruppo VI B è inferiore o uguale a 2.

14) Composizione catalitica in accordo con la rivendicazione 13 in cui il rapporto molare fra il metallo del Gruppo VIII e il metallo del gruppo VI B è inferiore o uguale a 1.

15) Composizione catalitica in accordo con la rivendicazione 1 in cui l'ossido o gli ossidi utilizzati come supporto sono ossidi di un elemento Z scelto tra silicio, alluminio, titanio, zirconio e miscele degli stessi.

16) Composizione catalitica in accordo con la rivendicazione 15



in cui l'ossido è scelto tra allumina o allumina in miscela con un ossido scelto tra silice e zirconia.

17) Processo per preparare le composizioni catalitiche della rivendicazione 1 contenenti zeolite beta, un metallo del gruppo VI B e un metallo del gruppo VIII mediante impregnazione della zeolite beta con una soluzione contenente un sale di un metallo del gruppo VI B e un sale di un metallo del gruppo VIII, essiccazione e calcinazione.

18) Processo per preparare le composizioni catalitiche della rivendicazione 1, contenenti zeolite beta, un metallo del gruppo VI B e un metallo del gruppo VIII, comprendente l'impregnazione della zeolite con una soluzione contenente un sale di un metallo del gruppo VI B e con una soluzione di un sale di un metallo del gruppo VIII, essiccazione e calcinazione.

19) Processo per preparare le composizioni catalitiche della rivendicazione 1, contenenti zeolite beta, un metallo del gruppo VI B, un metallo del gruppo VIII e uno o più ossidi come supporto, comprendente il mescolamento della zeolite con l'ossido, estrusione, calcinazione, un eventuale processo di scambio che riduce il contenuto di sodio, essiccazione, impregnazione con una soluzione contenente un sale di un metallo del gruppo VI B, essiccazione, calcinazione, impregnazione con una soluzione di un sale di un metallo del gruppo VIII, essiccazione e calcinazione.

20) Processo per preparare le composizioni catalitiche della

MM

rivendicazione 1 contenenti zeolite beta, un metallo del gruppo VI B, un metallo del gruppo VIII e uno o più ossidi come supporto, mediante tecnica sol-gel come segue:

a) si prepara una dispersione alcolica contenente un sale solubile del metallo del gruppo VIII, la zeolite beta e uno o più composti organici in grado di generare l'ossido o gli ossidi di supporto;

b) si prepara una soluzione acquosa contenente un sale solubile del metallo del gruppo VI B e, eventualmente, tetraalchilammonio idrossido di formula  $R_4NOH$ ;

c) la dispersione alcolica e quella acquosa vengono mescolate e si ottiene un gel;

d) invecchiamento del gel ad una temperatura compresa fra 10 e 40°C;

e) essiccazione del gel;

f) calcinazione del gel.

21) Processo per preparare le composizioni catalitiche della rivendicazione 1 contenenti zeolite beta, un metallo del gruppo VI B, un metallo del gruppo VIII e uno o più ossidi come supporto, come segue:

a) si prepara una dispersione alcolica contenente la zeolite beta e uno o più composti organici in grado di generare l'ossido o gli ossidi di supporto;

b) si prepara una soluzione acquosa contenente tetraalchilammonio idrossido di formula  $R_4NOH$ ;

- Mg
- c) la dispersione alcolica e la soluzione acquosa vengono mescolate e si ottiene un gel;
  - d) aging del gel ad una temperatura compresa fra 10 e 40°C;
  - e) essiccazione del gel;
  - f) calcinazione del gel.
  - g) impregnazione del prodotto calcinato con una soluzione contenente un sale di un metallo del gruppo VI B, essiccazione, calcinazione e impregnazione con una soluzione di un sale di un metallo del gruppo VIII, essiccazione e calcinazione.
- 22) Processo per preparare le composizioni catalitiche della rivendicazione 1 contenenti zeolite beta, un metallo del gruppo VI B, un metallo del gruppo VIII e uno o più ossidi come supporto, come segue:
- a) si prepara una dispersione alcolica contenente un sale solubile del metallo del gruppo VIII, uno o più composti organici in grado di generare l'ossido o gli ossidi di supporto;
  - b) si prepara una soluzione acquosa contenente un sale solubile del metallo del gruppo VI B e, eventualmente, tetraalchilammonio idrossido di formula  $R_4NOH$ ;
  - c) la dispersione alcolica e quella acquosa vengono mescolate e si ottiene un gel;
  - d) invecchiamento del gel ad una temperatura compresa fra 10 e 40°C;
  - e) essiccazione del gel;
-

- f) miscelazione meccanica del prodotto essiccato con zeolite beta;
- g) calcinazione.
- 23) Processo in accordo con la rivendicazione 20, 21 o 22 in cui il sale del metallo del gruppo VIII è nitrato.
- 24) Processo in accordo con la rivendicazione 20, 21 o 22 in cui il composto organico in grado di generare l'ossido è il corrispondente alcossido in cui i sostituenti alcossidici sono di formula  $(R'O)-$  dove  $R'$  è un alchile contenente da 2 a 6 atomi di carbonio.
- 25) Processo in accordo con la rivendicazione 24 in cui si utilizza l'alcossido di un elemento Z scelto tra silicio, alluminio, titanio, zirconio e loro miscele.
- 26) Processo in accordo con la rivendicazione 24 e 25 in cui si utilizza un trialcossido di formula  $(R'O)_3Al$ , dove  $R'$  è isopropile o sec-butile.
- 27) Processo in accordo con la rivendicazione 24 e 25 in cui si utilizza un trialcossido di formula  $(R'O)_4Si$  dove  $R'$  è etile.
- 28) Processo in accordo con la rivendicazione 24 e 25 in cui si utilizza un trialcossido di formula  $(R'O)_4Zr$  dove  $R'$  è isopropile.
- 29) Processo in accordo con la rivendicazione 20, 21 o 22 in cui il sale solubile del metallo del gruppo VI B è un sale di ammonio.





30) Processo in accordo con la rivendicazione 20, 21 o 22 in cui il tetraalchilammonio idrossido è di formula  $R_4NOH$  dove R è un gruppo alchilico contenente da 2 a 7 atomi di carbonio.

31) Processo per preparare le composizioni catalitiche della rivendicazione 1 contenenti zeolite beta, un metallo del gruppo VI B, un metallo del gruppo VIII e uno o più ossidi come supporto, comprendente:

a) impregnazione del supporto di ossido con un sale di un metallo del gruppo VI B e un sale di un metallo del gruppo VIII,

b) essiccazione e calcinazione del materiale ottenuto nello stadio a),

c) miscelazione dell'ossido impregnato ottenuto nello stadio b) con la zeolite beta.

32) Processo per l'hydrotreating di miscele idrocarburiche caratterizzato dall'utilizzo di una composizione catalitica che comprende una zeolite beta, un metallo del gruppo VIII, un metallo del gruppo VI B, ed eventualmente uno o più ossidi come supporto.

33) Processo in accordo con la rivendicazione 32 per la idrodesolforazione di miscele di idrocarburi aventi intervalli di ebollizione compresi tra  $35^{\circ}$  e  $250^{\circ}C$ , contenenti olefine ed almeno 150 ppm di zolfo, con contemporanea isomerizzazione di scheletro di dette olefine, che comprende porre a contatto dette miscele, in presenza di idrogeno, con una composizione catalitica che comprende una zeolite beta, un metallo del gruppo

VIII, un metallo del gruppo VI B, ed eventualmente uno o più ossidi come supporto.

34) Processo in accordo con la rivendicazione 33 condotto in presenza di una composizione catalitica contenente una zeolite beta, un metallo del gruppo VI B, un metallo del VIII gruppo, ad una temperatura compresa fra 220 e 360°C, ad una pressione compresa fra 5 e 20 kg/cm<sup>2</sup>, ad un WHSV compreso fra 1 e 10 h<sup>-1</sup>, con una quantità di idrogeno compresa fra 100 e 500 volte la quantità degli idrocarburi presenti (Nl/l).

35) Processo in accordo con la rivendicazione 34 condotto ad una temperatura compresa fra 300 e 350°C.

36) Processo in accordo con la rivendicazione 33 condotto in presenza di una composizione catalitica contenente una zeolite beta, un metallo del gruppo VI B, un metallo del VIII gruppo, uno o più ossidi come supporto, ad una temperatura compresa fra 220 e 320°C, ad una pressione compresa fra 5 e 20 kg/cm<sup>2</sup>, ad un WHSV compreso fra 1 e 10 h<sup>-1</sup>, con una quantità di idrogeno compresa fra 100 e 500 volte la quantità degli idrocarburi presenti (Nl/l).

37) Processo in accordo con la rivendicazione 36 condotto ad una temperatura compresa tra 250 e 300°C.

38) Processo in accordo con la rivendicazione 33 in cui la miscela di idrocarburi che viene sottoposta a desolforazione contiene più di 600 ppm di zolfo.

39) Processo in accordo con la rivendicazione 33 realizzato in un reattore in cui la composizione catalitica è ripartita in due letti, il primo contenente la zeolite beta, il secondo contenente un metallo del gruppo VI B, un metallo del gruppo VIII e uno o più ossidi come supporto.

40) Processo in accordo con la rivendicazione 33 in cui le miscele di idrocarburi che sono sottoposte a idrodesolforazione hanno intervalli di ebollizione compresi tra C<sub>5</sub> e 220°C.

Il Mandatario Dr. *Marco Gennari* GENNARI

12 MAR. 1993

22.

